

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-043689

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 32/04

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-234648

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2001

(72)Inventor : ARAKI KO

KUWANA KOJI

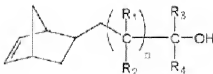
KAMIYA YASUNORI

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification positive resist composition suitable for the lithography by excimer laser such as ArF and KrF laser and having the characteristics with excellent performance balance of resolution and sensitivity.

SOLUTION: The chemical amplification positive resist composition contains an acid producing agent and a resin which has a



(1) polymerization unit derived from a monomer expressed by formula (I) and which is insoluble or hardly soluble by itself with an alkali but is changed into alkali-soluble by the effect of an acid. In formula (I), n represents an integer from 0 to 4, each of R1 and R2 independently represents a hydrogen atom or a 1-4C alkyl group, each of R3 and R4 independently represents a 1-6C alkyl group which may be substituted with fluorine atoms, and R3 or R4 is a 1-6C alkyl group which is substituted with at least one fluorine atom.

\* NOTICES \*

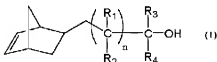
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Resin which serves as alkali soluble in an operation of acid although it has a polymerization unit drawn from a monomer expressed with lower type (I) and is insoluble or refractory to alkali in itself, and a chemical amplification type positive resist composition containing an acid generator.



(n expresses an integer of 0-4 among a formula, and  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  express hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-4 independently, respectively.)  $\text{R}_3$  and  $\text{R}_4$  express an alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may be independently replaced with a fluorine atom, respectively, and  $\text{R}_3$  or  $\text{R}_4$  is an alkyl group of the carbon numbers 1-6 replaced with at least one fluorine atom.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose resin is 80 to 99.9 % of the weight and whose acid generator is 0.1 to 20% of the weight of a range to total weight of resin and an acid generator.

[Claim 3] a polymerization unit drawn from a monomer expressed with formula (I) — 5-50-mol% of the whole resin — the constituent according to claim 1 or 2 which it has.

[Claim 4] The constituent according to any one of claims 1 to 3 which has a polymerization unit which has a basis in which resin is split by operation of acid.

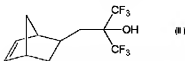
[Claim 5] The constituent according to claim 4 whose polymerization unit which has a basis split by operation of acid is a polymerization unit drawn from acrylic acid (meta) 2-alkyl 2-adamantyl.

[Claim 6] (Meta) The constituent according to claim 5 whose polymerization unit drawn from acrylic acid 2-alkyl 2-adamantyl is a polymerization unit drawn from acrylic acid (meta) 2-methyl-2-adamantyl or (meta) acrylic acid 2-ethyl-2-adamantyl.

[Claim 7] The constituent according to any one of claims 1 to 6 which contains a basic compound as a quencher.

[Claim 8] The constituent according to claim 7 whose basic compound is the range of 0.001 to 1 weight section to resin 100 weight section

[Claim 9] The constituent according to any one of claims 1 to 8 whose monomer expressed with formula (I) is the structure of formula (II).



## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the chemical amplification type positive resist composition

used for micro processing of a semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art]The lithography process which used the resist composition is usually adopted as micro processing of a semiconductor.

In lithography, it is so possible to raise resolution that an exposure wavelength is theoretically short so that it may be expressed with the formula of Rayleigh (Rayleigh) of a diffraction limit.

The exposure light source for lithography used for manufacture of a semiconductor is becoming short wavelength every year with g line with a wavelength of 436 nm, i line with a wavelength of 365 nm, and a KrF excimer laser with a wavelength of 248 nm.

As a next-generation exposure light source, promising \*\* of the ArF excimer laser with a wavelength of 193 nm is carried out.

[0003]The thing short as much as possible of the time when the lens used for an ArF excimer laser exposure machine is put to ArF excimer laser light since it is short-life compared with the thing for the conventional exposure light sources is desirable. For that purpose, since it is necessary to raise the sensitivity of resist, the catalysis of the acid by which it is generated by exposure is used, and what is called chemical amplification type resist containing the resin which has a basis split with the acid is used.

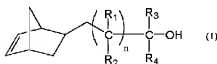
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is a chemical amplification type positive resist composition suitable for excimer laser lithography, such as ArF and KrF, and there is in providing the constituent which has the characteristic excellent in the performance balance of resolution and sensitivity.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons by using resin including a polymerization unit which uses a monomer of a certain specific structure as a raw material as a part of polymerization unit in resin which constitutes a chemical amplification type positive resist composition, It found out that a resist composition excellent in performance balance, such as resolution and sensitivity, was obtained, and this invention was completed.

[0006]That is, this invention has a polymerization unit drawn from a monomer expressed with lower type (I), and although it is insoluble or refractory to alkali in itself, it relates to resin which serves as alkali soluble in an operation of acid, and a chemical amplification type positive resist composition containing an acid generator.



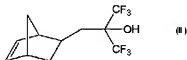
(n expresses an integer of 0-4 among a formula, and  $R_1$  and  $R_2$  express hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-4 independently, respectively.)  $R_3$  and  $R_4$  express an alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may be independently replaced with a fluorine atom, respectively, and  $R_3$  or  $R_4$  is an alkyl group of the carbon numbers 1-6 replaced with at least one fluorine atom.

[0007]

[Embodiment of the Invention]The resist composition of this invention contains resin including the

polymerization unit drawn from the monomer expressed with the above-mentioned formula (I) as the resinous principle. Among a formula, n expresses the integer of 0-4 and 0 is preferred. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> express hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1-4 independently, respectively, and their hydrogen is preferred. R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> express the alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may be independently replaced with the fluorine atom, respectively, and R<sub>3</sub> or R<sub>4</sub> is an alkyl group of the carbon numbers 1-6 replaced with at least one fluorine atom. As R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub>, -CF<sub>3</sub> and -CF<sub>2</sub>H and -CFH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, etc. are specifically mentioned, and -CF<sub>3</sub> is preferred.

[0008] Here, the following compounds are specifically mentioned as a monomer expressed with formula (I).



[0009] Resin in this invention serves as alkali soluble in an operation of acid, although it is insoluble or refractory to alkali in itself. As for this resin, it is preferred to have a polymerization unit which has a basis split by operation of acid. As a basis split by operation of acid here, specifically, With a carbon number of about one to six represented, various ester, for example, tert-butylester, of carboxylic acid, alkyl ester; Methoxymethyl ester, Ethoxymethyl ester, 1-ethoxyethyl ester, 1-isobutoxy ethyl ester, 1-isopropoxy ethyl ester, 1-ethoxy propyl ester, 1-(2-methoxyethoxy) ethyl ester, 1-(2-acetoxyethoxy)ethyl ester, 1 - [2-(1-adamantyloxy) ethoxy] Ethyl ester, 1 - [2-(1-adamantane carbonyloxy) ethoxy] Ethyl ester, and tetrahydro 2-furil ester, acetal type ester like tetrahydro 2-pyranyl ester, Alicyclic ester like 2-alkyl 2-adamantyl ester, 1-(1-adamantyl)-1-alkyl ester, and isobornyl ester, etc. are mentioned.

[0010] The monomer for leading to the polymerization unit which has such carboxylate, An acrylic thing like methacrylic acid ester or acrylic ester may be used, and like norbornene carboxylate, tricyclo decene carboxylate, and tetracyclo decene carboxylate, What was combined with the alicyclic monomer may be sufficient as a carboxylate group, and further, . As [ indicate / to Iwasa et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, and pp.447-456 (1996) ] The thing in which acrylic acid or methacrylic acid, and ester were formed may be sufficient as the alicyclic groups of alicyclic carboxylate.

[0011] Since resolution is excellent as a basis split by operation of acid among such monomers, for example when what has a bulky basis including alicycle fellows like 2-alkyl 2-adamantyl and 1-(1-adamantyl)-1-alkyl alkyl is used, it is desirable. As a monomer containing such a bulky basis, (Meta) Acrylic acid 2-alkyl 2-adamantyl, acrylic acid (meta) 1-(1-adamantyl)-1-alkyl alkyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-alkyl 2-adamantyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(1-adamantyl)-1-alkyl alkyl, etc. are mentioned. When acrylic acid 2-alkyl 2-adamantyl is especially (meta) used as a monomer, since resolution is excellent, it is desirable. As an example of representation of such (meta) acrylic acid 2-alkyl 2-adamantyl, For example, acrylic acid 2-methyl-2-adamantyl, methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl, Acrylic acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic acid 2-ethyl 2-adamantyl, Acrylic acid 2-n butyl-2-adamantyl etc. are mentioned, and acrylic acid 2-methyl-2-adamantyl, methacrylic acid 2-methyl-2-adamantyl, acrylic acid 2-ethyl-2-adamantyl, and methacrylic acid 2-ethyl-2-adamantyl are preferred. Other monomers with the basis split by operation of acid may be used together if needed.

[0012] Resin in this invention may have a polymerization unit drawn from the monomer which, in addition to this, does not have a basis split in an operation of acid. As such a monomer, acrylic ester (meta), an alicyclic

olefin and an unsaturation dicarboxylic anhydride, and acrylonitrile (meta) are mentioned, for example. Concrete for example, the following compounds can be mentioned.

[0013]Acrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl, methacrylic acid 3-hydroxy-1-adamantyl, Acrylic acid 3,5-dihydroxy-1-adamantyl and methacrylic acid 3,5-dihydroxy-1-adamantyl alpha-acryloyloxy gamma-butyrolactone, alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, beta-acryloyloxy gamma-butyrolactone, beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, 5-AKURIRO yloxy 2, the 6-norbornane carbolactone 5-meta-KURIRO yloxy 2, 6-norbornane carbolactone,

[0014]2-norbornene, 2-hydroxy-5-norbornene, and 5-norbornene 2-carboxylic acid, 5-norbornene 2-methyl carboxylic acid, 5-norbornene 2-carboxylic acid-t-butyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-cyclohexyl-1-methylethyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(4-hydroxycyclohexyl)-1-methylethyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-methyl-1-(4-oxocyclohexyl) ethyl, A 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-(1-adamantyl)-1-methylethyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 1-methylcyclohexyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-methyl-2-adamantyl, 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-ethyl-2-adamantyl 5-norbornene 2-carboxylic acid 2-hydroxy-1-ethyl, 5-norbornene 2-methanol, the 5-norbornene 2, 3-dicarboxylic anhydride, etc.

[0015]A maleic anhydride, itaconic acid anhydride.

[0016]Although the resin used by this invention is changed according to the kind of radiation for patterning exposure, the kind of other polymerization units included arbitrarily, etc., it is preferred to use each monomer expressed with formula (I) in the 5-50-mol% of range of the whole resin, and to carry out copolymerization combining other monomers as occasion demands.

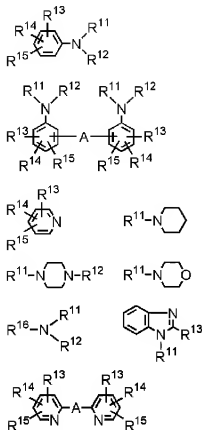
[0017]This copolymerization can be performed in accordance with a conventional method. For example, by dissolving each necessary monomer in an organic solvent, and performing a polymerization reaction under existence of polymerization initiators, such as an azo compound like 2,2'-azobis isobutyronitrile, dimethyl 2, and 2'-azobis (2-methylpropionate), Copolymerization resin in this invention can be obtained. As for after ending reaction, refining by methods, such as reprecipitation, is advantageous.

[0018]By making radiation, such as light and an electron beam, act on the substance itself or the resist composition containing the substance, the substance decomposes and the acid generator which is another essential ingredient which constitutes a resist composition generates acid. Acid generated from an acid generator acts on said resin, and the basis split in an operation of the acid which exists in the resin is made split. An onium salt compound, an organic halogenated compound, sulfone compounds, a sulfonate compound, etc. are included by such acid generator, for example. Specifically, the following compounds can be mentioned.

[0019]Diphenyliodonium Trifluoro methanesulfonate, 4-methoxypheny phenyliodonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxypheny phenyliodonium Trifluoro methanesulfonate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Tetrafluoroborate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium hexafluorophosphate, Bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Hexafluoroantimonate, bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Trifluoro methanesulfonate, bis(4-tert-buthylphenyl)iodonium Camphor sulfonate,

[0020]Triphenylsulfonium Hexafluorophosphate, triphenylsulfonium Hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium Trifluoro methanesulfonate, 4-methoxypheny diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate,

4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluoro butane sulfonate, p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluorooctanesulfonate, 2,4,6-trimethyl phenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, 4-tert-buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluorophosphate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Trifluoro methanesulfonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Trifluoro methanesulfonate, Cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium Trifluoro methanesulfonate, Cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium Perfluoro butane sulfonate, cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium Perfluorooctanesulfonate, [0021]2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(benzo [d] [1,3] dioxolane 5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4,5-trimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3,4-dimethoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-pentyloxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, [0022]Diphenyl Disulfon, di-p-tolyl Disulfon, bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, Bis(4-chlorophenyl sulfonyl)diazomethane, bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane, Bis(4-tert-buthylphenyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, diazomethane (phenyl sulfonyl (benzoyl)), [0023]1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-name benzoic tosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylolbenzoic tosylate), 1,2,3-benzenetriyl Tris methanesulfonate, 2,6-dinitrobenzyl P-toluene sulfonate, 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 4-nitrobenzyl p-toluene sulfonate, [0024]N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, the N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-5-norbornene 2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) NAFUTARU imide, etc. [0025]In the positive resist composition of this invention, the performance degradation by inactivation of the acid accompanied by the basic compound, especially a basic nitrogen-containing organic compound, for example, amines, every length after exposure by adding as a quencher is improvable. As a concrete example of the basic compound used for this quencher, a thing as shown by each following formula is mentioned. [0026]



[0027]  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , and  $R^{15}$  among a formula, Expressing ARUKOKISHI which may be replaced mutually-independent with hydrogen, the alkyl which may be replaced with a hydroxyl group, the cycloalkyl which may be replaced with a hydroxyl group, the aryl which may be replaced with a hydroxyl group, or a hydroxyl group, A expresses alkylene, carbonyl, or imino. It can be the alkyl and alkoxy \*\*, and about one to six carbon number which are expressed with  $R^{11} - R^{15}$  here, and cycloalkyl can be about five to ten carbon number, and the aryl can be about six to ten carbon number. The alkylene expressed with A can be about one to six carbon number, and may branch also by the straight chain.

[0028] As for the rate of resin and an acid generator, in the resist composition of this invention, it is preferred that resin is 80 to 99.9 % of the weight, and an acid generator is 0.1 to 20% of the weight of a range to the total weight of resin and an acid generator. When using the basic compound as a quencher, this basic compound has the preferred range of 0.001 to 1 weight section to this resin 100 weight section, and the range of 0.01 to 0.3 weight section is still more preferred. This constituent can also contain a small amount of various kinds of additives, such as a sensitizer, a dissolution retardant, other resin, a surface-active agent, stabilizer, and a color, if needed.

[0029] The resist composition of this invention usually contains the solvent which dissolves each of above-mentioned ingredients, and is used as a resist composition of a fluid. This constituent is applied in accordance with conventional methods, such as spin coating, on bases, such as a silicon wafer. The solvent used here dissolves each ingredient, has a suitable drying rate, after a solvent evaporates, it gives a uniform and smooth coat, and the solvent which should generally just be used in this field can use it. For example, the glycol ether ester like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, or propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; Ethyl lactate, Butyl acetate, amyl acetate or ester species; acetone like ethyl pyruvate, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, or the ketone like cyclohexanone; the

cyclic ester like gamma-butyrolactone can be mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0030] It is applied on a base, and exposing treatment for patterning is performed, and after performing heat-treatment for subsequently promoting a deprotection group reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developing solution. Although the alkali developing solutions used here can be various kinds of alkaline aqueous solutions used in this field, generally the solution of tetramethylammonium hydroxide or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name Kolin) is used in many cases.

[0031]

[Example] Next, although working example is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by these working example. Among an example, the part showing the amount used is a weight reference, as long as there is no special mention. Weight average molecular weight is the value calculated by the gel permeation chromatography by using polystyrene as a reference standard.

[0032] The example of monomer composition (composition of 5-norbornene 2-(2,2-difluoromethyl 2-hydroxy) ethyl)

The pyrolysis of the dicyclopentadiene was carried out and the cyclopentadiene was obtained. 19.8 g of cyclopentadienes and the 1-trifluoromethyl 1,1,1-trifluoro-4-buten-2-ol 41.6 g were put into the resisting pressure container, and it was kept warm at 150 °C for 36 hours. The obtained reaction mixture was extracted by NaOH 10%, rinsing, drying, and after-concentration distillation were performed, and 5-norbornene 2-(2,2-difluoromethyl 2-hydroxy) ethyl was obtained with 20.6 g and 37.6% of yield.

[0033] The example 1 (composition of the resin A1) of resin composition

2-ethyl-2-adamantyl methacrylate, 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate, 5-norbornene 2-(2,2-difluoromethyl 2-hydroxy) ethyl and a maleic anhydride were mixed by the mole ratio 2:2:3:3 (12.4g : 11.1g : 20.6g : 7.4g), and methyl isobutyl ketone was used there as 2.7 weight % of total monomers, and a solution. furthermore — as an initiator — dimethyl 2 and 2'-azobis (2-methylpropionate) — 3-mol% of total monomers — it added. Then, temperature up was carried out to 80 °C, and it stirred for 15 hours. After cooling a reaction mass, when the work settled with a lot of methanol was done 3 times and refined, the average molecular weight about 5917 copolymer was obtained. Let this be the resin A1.

[0034] Resin comparative example 1 (composition of the resin AX)

2-ethyl-2-adamantyl methacrylate, 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate, 5-methacryloyloxy 2,6-norbornene lactone and a maleic anhydride were mixed by the mole ratio 2:2:3:3 (12.4g : 11.1g : 20.6g : 7.4g), and methyl isobutyl ketone was used there as 2.7 weight % of total monomers, and a solution. furthermore — as an initiator — dimethyl 2 and 2'-azobis (2-methylpropionate) — 3-mol% of total monomers — it added. Then, temperature up was carried out to 80 °C, and it stirred for 15 hours. After cooling a reaction mass, when the work settled with a lot of methanol was done 3 times and refined, the average molecular weight about 12045 copolymer was obtained. Let this be the resin AX.

[0035] Next, a resist composition is prepared using the acid generator and quencher which are shown in the following besides each resin obtained in the above example of resin composition, and the evaluated example is hung up.

[0036] Each working example 1 and one or less comparative example ingredient was mixed, and it dissolved,



it filtered further with the filter made of a fluoro-resin with the aperture of 0.2 micrometer, and resist liquid was prepared.

[0037]

A 10 copies of resin (a kind is the Table 1 description) acid generator: p-tolyl diphenyl sulfonium Perfluorooctanesulfonate 0.2 copy quencher: 2,6-diisopropylaniline 0.0075-copy solvent: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate . Copies [ 15 ] 2-Heptanone 80 Copy Gamma-butyrolactone [ ] — Five Copies

[0038][The characteristic of sensitivity and resolution] Apply "ARC-25-8" which is a constituent for organic antireflection films made from Brewer, and 215 \*\*, By carrying out bake on the conditions for 60 seconds, the spin coat was carried out to the silicon wafer in which the 780-A-thick organic antireflection film was made to form so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.39 micrometer. After resist liquid spreading was prebaked for 60 seconds at 110 \*\* on the direct hot plate. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, he is an ArF excimer stepper. Using ["NSR ArF" by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.6], the light exposure was changed gradually and the line and space pattern was exposed. After exposure performed post-exposition jar bake for 60 seconds at 110 \*\* on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight. It is a thing on an organic antireflection film board, the line and space pattern after development was observed with the scanning electron microscope, effective sensitivity and resolution were investigated by the following methods, and the result was shown in Table 1.

[0039]Effective sensitivity: A 0.18-micrometer line and space pattern displayed with the light exposure used as 1:1.

Resolution: It displayed with the lower limit of the line and space pattern separated with the light exposure of effective sensitivity.

[0040]

[Table 1]

例 No.	樹脂	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例 1	A 1	3 1	0. 1 7
比較例 1	A X	5 5	0. 1 7

[0041]

[Effect of the Invention]The chemical amplification type positive resist composition of this invention has the characteristic excellent in the performance balance of resolution and sensitivity. Therefore, this constituent can demonstrate the performance outstanding as a KrF excimer laser or resist for ArF excimer lasers.

[Translation done.]

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 32/04		C 0 8 F 32/04	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-234648(P2001-234648)

(22) 出願日 平成13年8月2日 (2001.8.2)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 荒木 香

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 桑名 耕治

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

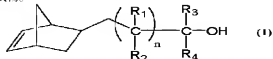
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】 A r F や K r F などのエキシマレーザーステップにに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、解像度、感度の性能バランスに優れた特性を有する組成物を提供する。

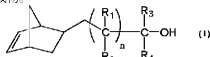
【解決手段】 下式 (I) で表されるモノマーから導かれる重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、nは、0～4の整数を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立にフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式(1)で表されるモノマーから導かれる重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、nは、0～4の整数を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立にフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基である。)

【請求項2】 樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂が80～99.9重量%、酸発生剤が0.1～20重量%の範囲である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 式(1)で表されるモノマーから導かれる重合単位を樹脂全体の5～50モル%有する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 樹脂が酸の作用により解裂する基を有する重合単位を有する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

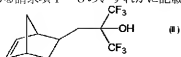
【請求項5】 酸の作用により解裂する基を有する重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 (メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位が(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、又は(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項5記載の組成物。

【請求項7】 さらに、塩基性化合物をクエンチャーとして含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 樹脂100重量部に対して、塩基性化合物が0.001～1重量部の範囲である請求項7記載の組成物

【請求項9】 式(1)で表されるモノマーが式(1')の構造である請求項1～8のいずれかに記載の組成物。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザと、近年短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザが有望視されている。

【0003】 ArFエキシマレーザ露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArFエキシマレーザ光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

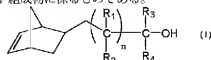
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ArFやKrFなどのエキシマレーザリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、解像度、感度の性能バランスに優れた特性を有する組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂における重合単位の一部として、ある特定の構造のモノマーを原料とする重合単位を含む樹脂を用いることにより、解像度、感度等の性能バランスに優れたレジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は、下式(1')で表されるモノマーから導かれる重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



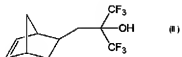
(式中、nは、0～4の整数を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立にフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基である。)

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のレジスト組成物は、その樹脂成分として、上記式(1')で表されるモノマーから

導かれる重合単位を含む樹脂を含有することを特徴とする。式中、 $n$ は、0～4の整数を表し、0が好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に水素又は炭素数1～4のアルキル基を表し、水素が好ましい。 $R_3$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立にフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R_3$ 又は $R_4$ は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基である。 $R_3$ 、 $R_4$ として、具体的には $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CF_2H_2$ 、 $-CH_3$ 等が挙げられ、 $-CF_3$ が好ましい。

【0008】ここで、式(1)で表されるモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物が挙げられる。



【0009】また、本発明における樹脂は、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となるものである。該樹脂は、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を有することが好ましい。ここで酸の作用により解裂する基として、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tert-ブチルエステルに代表される炭素数1～6程度のアルキルエステル；メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-(1-アダムチルオキシ)エトキシ)エチルエステル、1-(2-(1-アダムタンカルボニルオキシ)エトキシ)エチルエステルや、テトラヒドロ-2-フリルエステル、テトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなセタール型エステル、2-アルキル-2-アダムチルエステル、1-(1-アダムチル)-1-アルキルエステル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。

【0010】このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くためのモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでよく、さらには、Iwasa et al. 1, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, pp.447-456 (1996)に記載されるような、脂環式カルボン酸エステルの脂環式基がアクリル酸又はメタクリル酸とエステルを形成したものでよい。

【0011】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダム

ンチル、1-(1-アダムチル)-1-アルキルアクリルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解度度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダムチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダムチル)-1-アルキルアクリル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダムチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダムチル)-1-アルキルアクリルなどが挙げられる。

10 とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダムチルをモノマーとして用いた場合は、解度度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダムチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダムチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダムチル、アクリル酸2-エチル-2-アダムチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダムチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダムチルなどが挙げられ、アクリル酸2-メチル-2-アダムチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダムチル、アクリル酸2-エチル-2-アダムチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダムチルが好ましい。また、必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0012】本発明における樹脂は、その他に、酸の作用で解裂する基を持たないモノマーから導かれる重合単位を有しても良い。そのようなモノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸エステルや、脂環式オレフィン、不飽和ジカルボン酸無水物、(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。具体的には、例えば、次のような化合物を挙げることができる。

30 【0013】アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダムチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダムチル、アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダムチル、メタクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダムチル $\alpha$ -アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチラクトン、 $\beta$ -アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチラクトン、5-アクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン、

【0014】2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-t-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カル

ルポン酸 1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸無水物など。

【0015】無水マレイン酸、無水イタコン酸。

【0016】本発明で用いる樹脂は、パターンング露光用の放射線の種類や任意に含まれる他の重合単位の種類などによっても変動するが、式(1)で表される各モノマーを樹脂全体の5〜50モル%の範囲で用い、必要により他のモノマーを組み合わせて共重合させることが好ましい。

【0017】この共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、所要の各モノマーを有機溶媒に溶解し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルやジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物などの重合開始剤の存在下で重合反応を行うことにより、本発明における共重合樹脂を得ることができる。反応終了後は、再沈澱などの方法により精製するの有利である。

【0018】レジスト組成物を構成するもう一つの必須成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を用いることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが含まれる。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0019】ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、カンファースルホネート、

【0020】トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム、ト

リフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、パーフルオロプロパンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-ブフェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、4-ブフェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフトルジメチルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフトルジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、パーフルオロプロパンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、パーフルオロオクタンスルホネート、

【0021】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-ブフェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフトル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ペンゾ[d] [1, 3] ジオキサラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブチルオキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシチリル)-4, 6-ビ

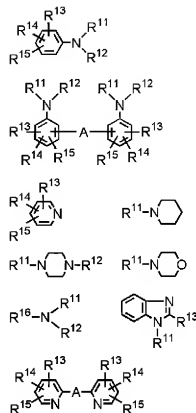
ス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、  
 【0022】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル  
 ジスルホン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタ  
 ン、ビス (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタ  
 ン、ビス (p-トリルスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
 (4-tert-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタ  
 ン、ビス (2, 4-キシリルスルホニル) ジアゾメタ  
 ン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、  
 (ペンゾイル) (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、  
 【0023】1-ペンゾイル-1-フェニルメチル p  
 ートルエンスルホネート (通称ペンゾイントシレー  
 ト)、2-ペンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニル  
 エチル p-ートルエンスルホネート (通称 $\alpha$ -メチロー  
 ルペンゾイントシレート)、1, 2, 3-ペンゼントリ  
 イル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベ  
 ンジル p-ートルエンスルホネート、2-ニトロベンジ  
 ル p-ートルエンスルホネート、4-ニトロベンジ  
 ル p-ートルエンスルホネート、

【0024】N- (フェニルスルホニルオキシ) スクシ  
 ンイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキ  
 シ) スクシンイミド、N- (トリフルオロメチルスル  
 ホニルオキシ) フタルイミド、N- (トリフルオロメチ  
 ルスルホニルオキシ) -5-ノルボルネン-2, 3-ジカ  
 ルボキシイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニ  
 ルオキシ) ナフタルイミド、N- (10-カンファースル  
 ホニルオキシ) ナフタルイミドなど。

【0025】また、本発明のボジ型レジスト組成物にお  
 いては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、  
 例えばアミン類を、クエンチャーとして添加すること  
 により、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化  
 を改良できる。該クエンチャーに用いられる塩基性化合  
 物の具体的な例としては、以下の各式で示されるよう  
 なものが挙げられる。

【0026】

20



【0027】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、水酸基で置換されてもよいシクロアルキル、水酸基で置換されてもよいアリール又は水酸基で置換されてもよいアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1~6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5~10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6~10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1~6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

40

【0028】本発明のレジスト組成物において、樹脂と酸発生剤との割合は、樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂が80~99.9重量%、酸発生剤が0.1~20重量%の範囲であることが好ましい。クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、該樹脂100重量部に対して、該塩基性化合物が0.001~1重量部の範囲が好ましく、0.01~0.3重量部の範囲がさらに好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0029】本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分を溶解する溶剤を含有し、液体のレジスト組成物として用いられる。該組成物は、シリコンウエハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適切な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗

50

膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、メチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル又はヒルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン又はシクロヘキサノンのようなケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0030】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（通称コリン）の水溶液が用いられることが多い。

#### 【0031】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなら限定されるものではない。例中、使用量を表す部は、特記なき限り重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0032】モノマー合成例（5-ノルボルネン-2-（2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシ）エチルの合成）

ジシクロペンタジエンを熱分解しシクロペンタジエンを得た。シクロペンタジエン 19.8 g と 1-トリフルオロメチル-1, 1, 1-トリフルオロ-4-ブテン-2-オール 41.6 g を耐圧容器にいれ、150℃で36時間保温した。得られた反応混合物を10% NaOHで抽出し、水洗、脱水、濃縮後蒸留を行い5-ノルボルネン-2-（2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロ

樹脂（種類は表1記載）

酸発生剤：

p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート

10部

0.2部

クエンチャー：2, 6-ジイソプロピルアニリン

0.0075部

溶剤：

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

15部

2-ヘプタノン

80部

$\gamma$ -ブチロラクトン

5部

【0038】〔感度・解像度の特性〕Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である「ARC-25-8」を塗布して215℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させたシリ

キシ）エチルを、20.6g、収率37.6%で得た。

【0033】樹脂合成例1（樹脂A1の合成）

2-エチル-2-アダムチル-メタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダムチルアクリレート、5-ノルボルネン-2-（2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシ）エチル及び無水マレイン酸をモル比2：2：3：3（12.4g：11.1g：20.6g：7.4g）で混合し、そこにメチルイソブチルケトンを含モノマーの2.7重量倍加え、溶液とした。更に開始剤としてジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）を全モノマーの3モル%加えた。その後、80℃に昇温し、15時間攪拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈澱させる作業を3回行い精製したところ、平均分子量約5917の共重合体を得た。これを樹脂A1とする。

【0034】樹脂比較例1（樹脂AXの合成）

2-エチル-2-アダムチル-メタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダムチルアクリレート、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルネンラクトン及び無水マレイン酸をモル比2：2：3：3（12.4g：11.1g：20.6g：7.4g）で混合し、そこにメチルイソブチルケトンを含モノマーの2.7重量倍加え、溶液とした。更に開始剤としてジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）を全モノマーの3モル%加えた。その後、80℃に昇温し、15時間攪拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈澱させる作業を3回行い精製したところ、平均分子量約12045の共重合体を得た。これを樹脂AXとする。

【0035】次に、以上の樹脂合成例で得られた各樹脂のほか、以下に示す酸発生剤及びクエンチャーを用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を掲げる。

【0036】実施例1及び比較例1

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した

【0037】

コンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39μmとなるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上に、110℃で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜

を形成したウェハーに、A r Fエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR A r F”、NA=0.55、 $\sigma$ =0.6〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて110℃で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板のもので現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度、解像度を調べて、その結果を表1に示した。

【0039】実効感度：0.18  $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0040】

フロントページの続き

(72)発明者 上谷 保則  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【表1】

例 No.	樹脂	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)
実施例1	A1	31	0.17
比較例1	AX	55	0.17

【0041】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ボジ型レジスト組成物は、解像度、感度の性能バランスに優れた特性を有する。したがって、この組成物は、K r FエキシマレーザーやA r Fエキシマレーザー用レジストとして優れた性能を発揮することができる。

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08  
AD03 BE00 BE10 BG00 CB14  
CB41 CC20  
4J100 AL08Q AR11P BA03P BB07P  
BC09Q CA04 CA13 DA39  
EA01 JA38